

RESIST PEELING LIQUID

Patent number: JP10260537
Publication date: 1998-09-29
Inventor: MINAMIBOUNOKI TAKASHI; MATSUZAKI TAKETAKA
Applicant: SHARP KK; TOHO CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C11D7/32; C11D7/50; G03F7/42; H01L21/027; C11D7/22; C11D7/50; G03F7/42; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/42; C11D7/32; C11D7/50; H01L21/027
- european:
Application number: JP19970063423 19970317
Priority number(s): JP19970063423 19970317

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP10260537

PROBLEM TO BE SOLVED: To integrally peel and completely remove not only resists sticking onto substrates but side wall protective films consisting of resists changed in properties by dry etching as well by using a glycol ether-based solvent as an essential component and incorporating an org. amine compd. therein.

SOLUTION: This resist peeling liquid dissolves and peels the resists sticking to the substrates and the side wall protective films and is removed by washing using supercritical fluid. This liquid consists essentially of the glycol ether-based solvent and contains the org. amine compd. The content of the org. amine compd. is within a range from 1 to 20 wt.% and the glycol ether-based solvent is diethylene glycol monomethyl ether. The org. amine compd. is alkylamines or alkylpropyl diamines. The alkylamines are any of monopropylamine, etc., and the alkylpropyl diamines are 3(methylamino)propylamine.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Family list

1 family member for:

JP10260537

Derived from 1 application.

[Back to JP10260537](#)

1 RESIST PEELING LIQUID

Publication info: **JP10260537 A** - 1998-09-29

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
 G 0 3 F 7/42
 C 1 1 D 7/32
 7/50
 H 0 1 L 21/027

F I
 G 0 3 F 7/42
 C 1 1 D 7/32
 7/50
 H 0 1 L 21/30 5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-63423

(22)出願日 平成9年(1997) 3月17日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71)出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(72)発明者 南朴木 孝至

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 松崎 威毅

東京都中央区明石町6番4号 東邦化学工

業株式会社内

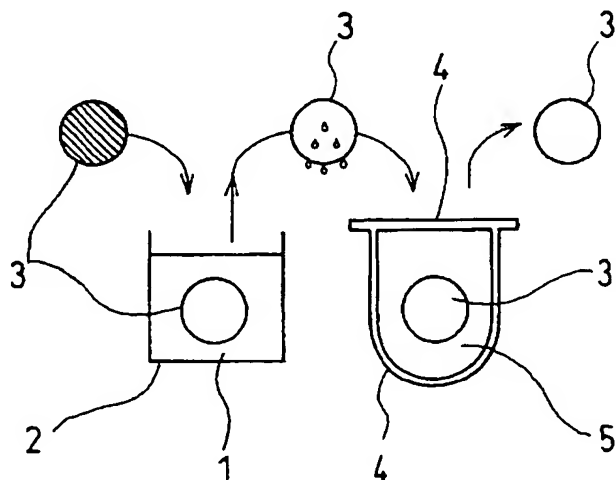
(74)代理人 弁理士 岡田 和秀

(54)【発明の名称】 レジスト剥離液

(57)【要約】

【課題】 基板上に付着したレジストのみならず、ドライエッチングによって変質したレジストからなる側壁保護膜をも一括的に剥離して完全に除去することができるレジスト剥離液を提供する。

【解決手段】 本発明にかかるレジスト剥離液1は、基板3に付着したレジスト及び側壁保護膜を溶解して剥離させたうえ、超臨界流体5を用いた洗浄でもって除去されるレジスト剥離液1であり、グリコールエーテル系溶剤を主成分とし、かつ、有機アミン化合物を含有していることを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に付着したレジスト及び側壁保護膜を溶解して剥離させたいえ、超臨界流体を用いた洗浄でもって除去されるレジスト剥離液であって、グリコールエーテル系溶剤を主成分とし、かつ、有機アミン化合物を含有していることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項2】 請求項1に記載のレジスト剥離液であって、有機アミン化合物の含有量は、1ないし20wt%の範囲内であることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のレジスト剥離液であって、グリコールエーテル系溶剤は、ジエチレングリコールモノメチルエーテルであることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項4】 請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のレジスト剥離液であって、有機アミン化合物は、アルキルアミン類またはアルキルプロピルジアミン類であることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項5】 請求項4記載のレジスト剥離液であって、アルキルアミン類は、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンのいずれかであることを特徴とするレジスト剥離液。

【請求項6】 請求項4記載のレジスト剥離液であって、アルキルプロピルジアミン類は、3-(メチルアミノ)プロピルアミンであることを特徴とするレジスト剥離液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト剥離液にかかり、基板上に付着したレジスト、特に、ドライエッチングに伴って形成された側壁保護膜を剥離して除去する際に用いられるレジスト剥離液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、半導体素子や液晶表示素子の金属配線などを製造する際には、スパッタリングなどの手法を採用したうえでSiなどからなる基板上に金属薄膜を堆積し、かつ、金属薄膜上に塗布されたレジストを露光及び現像によってパターンニングした後、パターンニングされたレジストをマスクとしたエッチングによってゲート電極や金属配線などの金属パターンを形成することが実行されており、金属パターンの形成後には、不要となったレジストをレジスト剥離液でもって溶解して除去した後、基板に付着して残ったレジスト剥離液をリンス剤とアルコールと超純水とでもって洗浄して除去するこ

とが行われている。そして、この際におけるレジスト剥離液としては、有機スルホン酸やアルキレングリコールなどを主成分とし、剥離性の高いレジスト剥離液を使用するのが一般的となっている。

【0003】 しかしながら、高い剥離性を有するレジスト剥離液の使用によってレジストに対する溶解性が向上したとしても、洗浄後のレジスト剥離液を容易に除去し得るのでなければ必ずしも優れたレジスト剥離液、または、レジスト除去方法であるとはいえないことになる。そこで、本発明の発明者らは、グリコールエーテル系の有機溶剤であって洗浄による除去が容易なレジスト剥離液と、洗浄後の基板に付着しているレジスト剥離液を二酸化炭素などの超臨界流体でもって除去し、かつ、常圧に戻すことによって直ちに乾燥する方法とを、従来のレジスト剥離液及びレジスト除去方法に代わり得る優れたレジスト剥離液及びレジスト除去方法であるとして既に特願平7-190352号でもって提案している。

【0004】 一方、近年においては、素子や配線などの高集積化及び高速化に対する要望が強まっており、サブミクロン以下の微細加工が求められているため、アルミニウム合金からなる金属薄膜を蒸着などの手法でもって堆積しておき、ドライエッチングによって金属パターンを形成することが行われている。そして、このような金属パターンの微細加工にあたっては、異方性エッチングを採用したうえでサイドエッチングが生じるのを防止しながら金属薄膜を厚み方向に沿ってエッチングする必要があり、異方性エッチングでは通常SiCl₂やCCl₄などの塩素系ガスが使用されるため、レジスト自体の側面のみならず、金属パターンの側面に沿って形成される側壁保護膜にはハロゲンラジカルやイオンが取り込まれてしまう。

【0005】 ところが、この際における側壁保護膜は、通常のレジストに比べて剥離し難いものとなる。そして、これらの側壁保護膜は水分を吸収して酸を発生することによって腐食の原因となるばかりか、金属パターン上にデポジションされる膜の密着不良の原因ともなり、さらには、脱落することによってパーティクル発生の原因ともなるので、基板の洗浄によってレジストを除去する際には、変質したレジストからなる側壁保護膜をも完全に剥離して除去する必要がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、側壁保護膜に対する剥離性の高いレジスト剥離液として、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンと極性溶剤とからなる組成物(特開平4-289866号公報)、芳香環式フェノールと芳香環式カルボン酸と有機アミンとを含む水溶液である剥離液(特開平5-259066号公報)、求核アミンと有機溶剤とキレート剤とからなる洗浄剤(特開平6-266119号公報)、有機カルボン酸アミン塩または有機カルボン酸アンモニウム塩とフッ素化合物

と有機溶剤とからなる剥離剤組成物（特開平7-271056号公報）などを用いたうえで側壁保護膜を剥離することが既に提案されている。ところが、これらのレジスト剥離液を使用した場合であっても、側壁保護膜を完全に剥離したうえで除去することは困難なのが実情であり、これらのレジスト剥離液によって金属薄膜の腐食を招くというような不都合が生じるようになっていた。

【0007】本発明は、このような不都合に鑑みて創案されたものであって、基板上に付着したレジストのみならず、ドライエッチングによって変質したレジストからなる側壁保護膜をも一括的に剥離して完全に除去することができるレジスト剥離液の提供を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1にかかるレジスト剥離液は、基板上に付着したレジスト及び側壁保護膜を溶解して剥離させたいえ、超臨界流体を用いた洗浄でもって除去されるレジスト剥離液であって、グリコールエーテル系溶剤を主成分とし、かつ、有機アミン化合物を含有していることを特徴とするものである。なお、この際における超臨界流体とは、気体及び液体が共存できなくなる物質固有の最高温度（臨界温度）及び最高圧力（臨界圧力）を越えた温度及び圧力状態にあっても流動自在な物質として定義されることになり、①気体及び液体の中間性質を有し、微細部分にも浸透が可能であるとともに、②拡散係数が高く溶解した汚染物を素早く分散させることができ、かつ、③常温及び常圧状態に戻ると直ちにガス状となり、極めて容易に蒸発及び乾燥させることが可能、といった特徴を有する物質である。

【0009】そして、請求項2にかかるレジスト剥離液は、請求項1に記載したレジスト剥離液であって、有機アミン化合物の含有量が1ないし20wt%の範囲内であることを特徴としている。また、請求項3にかかるレジスト剥離液は、請求項1または請求項2に記載したレジスト剥離液であり、グリコールエーテル系溶剤がジエチレングリコールモノメチルエーテルであることを特徴とするものである。一方、請求項4にかかるレジスト剥離液は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載したレジスト剥離液であって、有機アミン化合物がアルキルアミン類またはアルキルプロピルジアミン類であることを特徴とするものである。

【0010】さらに、請求項5にかかるレジスト剥離液は、請求項4に記載したレジスト剥離液のアルキルアミン類が、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリ

プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンのいずれかであることを特徴とするものである。さらにまた、請求項6にかかるレジスト剥離液は、請求項4に記載したレジスト剥離液のアルキルプロピルジアミン類が、3-（メチルアミノ）プロピルアミンであることを特徴としている。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

10 【0012】本実施の形態にかかるレジスト剥離液は、Siなどの基板上に付着したレジストを溶解して剥離させたいえ、超臨界流体を用いた洗浄でもって除去されることを特徴とするものであり、この際における超臨界流体は、①安全性が高く②扱い易い臨界点を有し、かつ、③安価で経済的であることなどを条件として選定される。そして、これらの条件を満たす物質としては、二酸化炭素、亜硫酸ガス、亜酸化窒素、エタン、プロパン、フロンガスなどが挙げられることになり、これらのうちでも二酸化炭素（CO₂ガス）がレジスト剥離液を洗浄する際の超臨界流体として最も適当なものとなる。すなわち、二酸化炭素は生物に対してほとんど無害であり、臨界温度が31℃かつ臨界圧力が70気圧と比較的扱い易く、さらには、安価で入手が容易であるため、この二酸化炭素を超臨界流体として選定することが行われる。なお、二酸化炭素以外の上記した物質を洗浄用の超臨界流体としてもよいことは勿論である。

20 【0013】一方、レジスト剥離液を選定するにあたっては、①レジストのみならず、ドライエッチングに伴って変質したレジストからなる側壁保護膜に対する剥離性（溶解性）が高く②超臨界流体（CO₂ガス）に対する溶解性も高く、しかも、③安全性が高いことが条件となり、これらの選定条件を満たす物質としては、グリコールエーテル系（グリコールジエーテル系を含む）、ケトン系、ラクトン系、ピロリドン系、エーテル系、エステル系、フォルムアミド系などの有機溶剤が挙げられる。そして、安全性を考えると、グリコールエーテル系、エーテル系、ピロリドン系、ラクトン系の各溶剤が候補として挙げられることになり、レジスト及び側壁保護膜に対する剥離性と超臨界CO₂ガスに対する溶解性とを候補同士間で比較する実験を実施してみたところ、表1中に付記したような実験結果が得られた。

【0014】

【表1】

分 類	提 供 物 質	溶 解 性		
		レジスト	側壁保護膜	超臨界CO ₂
グリコールエーテル系	D E G M E	☆	×	☆
エーテル系	T H F	☆	×	○
ピロリドン系	N M P	☆	×	○
ラクトン系	G B L	☆	×	○

D E G M E A : ジエチレングリコールモノメチルエーテル

T H F : テトラヒドロフラン

N M P : N-メチル-2-ピロリドン

G B L : γ-ブチロラクトン

【0015】ところで、この比較実験に際しては、以下のような手順が採用されている。

【0016】(a) レジストに対する剥離性(溶解性) 表面上に塗布されたレジストを紫外線硬化させ、かつ、ハロゲン系ガスを用いてのドライエッチングを行った後、O₂ガスを用いたうえでのプラズマ処理が実行された半導体基板を実験用試料として用意する。そして、表1で示した各種の溶剤を25℃の温度に維持しておき、これらの溶剤中に実験用試料を3分間(量産ベースの剥離時間の目標は通常8分である)にわたって浸漬したうえ、レジストに対する剥離性(溶解性)を確認した。なお、この際においては、浸漬中におけるレジストの溶解状態を目視でもって確認するとともに、浸漬後におけるレジストの残留状態を電子顕微鏡でもって確認することを行っており、表1中の記号☆はレジストが完全に溶解されて除去されたことを示している。

【0017】(b) 側壁保護膜に対する剥離性(溶解性)

スパッタリング及びデポジッションによってTiN膜、Al-Si膜、TiW膜を3層構造として形成し、かつ、これらの表面上にレジストを塗布したうえでのパターンニングを実行した後、パターンニングされたレジストを紫外線硬化させたうえでのハロゲン系ガスによるドライエッチングを実行し、さらに、O₂ガスを用いてのプラズマ処理が実行された半導体基板を実験用試料として用意する。そして、表1で示した各種の溶剤を40℃の温度に維持し、かつ、これらの溶剤中に実験用試料を4分間にわたって浸漬することにより、側壁保護膜に対する剥離性(溶解性)を確認した。なお、ここでは、浸漬後における側壁保護膜の状態を電子顕微鏡でもって確認することとし、表1中の記号×は側壁保護膜が全く除去されていないことを示している。

【0018】(c) 超臨界CO₂ガスに対する溶解性 高压容器内に充填された超臨界CO₂ガスに対し、表1

で示した各種の溶剤が10mol%の濃度(高精度洗浄に必要とされる溶解度の目標値である)となるようにして添加したうえ、溶剤それぞれの溶解状態を目視でもって確認した。なお、表1中の記号☆は溶剤が完全に均一な状態で溶解したことを示す一方、記号○は不均一でありながらも溶解することを示している。

【0019】そして、以上のような手順に従って実行された比較実験の実験結果によれば、側壁保護膜に対する溶解性はいずれの溶剤によっても得られず、側壁保護膜は基板に付着したままに残っているが、通常のレジスト及び超臨界CO₂に対してはグリコールエーテル系の有機溶剤であるジエチレングリコールモノメチルエーテル(DEGME)が最も優れた溶解性を示すことが分かる。すなわち、本発明の発明者らが既に提案しているように、レジスト剥離液としてグリコールエーテル系の有機溶剤、具体的には、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを用いると、レジストに対する高い溶解性が得られることになり、かつ、超臨界CO₂ガスによる洗浄が容易となることが明らかとなっている。なお、ここでは、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを用いているが、ジエチレングリコールモノメチルエーテルに限られることはなく、トリエチレングリコールモノメチルエーテルやエチレングリコールモノメチルエーテルなどを用いた場合にも同様の結果が得られることが発明者らによって確認されている。

【0020】ところで、基板に付着したレジストを溶解して剥離させ、かつ、超臨界流体を用いた洗浄でもって容易に除去されるレジスト剥離液としては、グリコールエーテル系の有機溶剤が優れた特性を示すのであるが、このようなグリコールエーテル系の有機溶剤からなるレジスト剥離液を用いたとしても、ドライエッチングに伴って変質したレジストからなる側壁保護膜を溶解したうえで除去し得ないことが表1の実験結果によって明らかとなっている。したがって、本発明の発明者らが改めて

実験を繰り返しながら側壁保護膜を溶解して除去する手立てを検討してみたところ、グリコールエーテル系溶剤を主成分とし、かつ、有機アミン化合物を含有するレジスト剥離液が有効であるという知見が得られた。以下、この知見に基づいて説明する。

【0021】すなわち、この際におけるレジスト剥離液の選定にあたっては、①レジストのみならず、側壁保護膜に対する剥離性（溶解性）が高く、かつ、②超臨界流体（CO₂ガス）に対する溶解性も高く、しかも、③安全性が高いことが選定条件となり、上記の実験結果を踏まえたうえ、グリコールエーテル系の有機溶剤を主成分とし、かつ、添加剤Aとして各種の有機アミン化合物を含有するレジスト剥離液を選定することが行われる。

そして、表2及び表3でそれぞれ示すような多数の異なる*

*る添加剤Aが添加されたレジスト剥離液、つまり、グリコールエーテル系溶剤を主成分としながら添加剤Aを含有してなるレジスト剥離液を用意したうえ、各レジスト剥離液の側壁保護膜に対する剥離性（溶解性）と金属パターンに対する腐食性とを比較する実験を実施してみたところ、表2及び表3中に付記したような実験結果が得られた。なお、レジスト剥離液における有機アミン化合物の含有量が20wt%を越えると、金属パターンの腐食が避けられないと考えられるので、この際の比較実験では有機アミン化合物の含有量を1ないし20wt%の範囲内としている。

【0022】

【表2】

No	組 成		添 加 量 (wt%)			溶解性 側壁保護膜	腐 食 性		
	添 加 剤 A	添 加 剤 B	主成分	添加剤A	添加剤B		TiN	Al-Si	TiV
1	モノエタノールアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
2	ジエタノールアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
3	トリエタノールアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
4	2-アミノ-2-エトキシエタノール		80.0	20.0		○	○	○	○
5	モノイソプロパノールアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
6	ジイソプロパノールアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
7	モノメチルアミン	水	50.0	20.0	30.0	×	○	○	○
8	ジメチルアミン	水	50.0	20.0	30.0	×	○	○	○
9	トリメチルアミン	水	33.3	20.0	46.7	×	○	○	○
10	モノエチルアミン	水	71.4	20.0	8.6	○	○	△	○
11	ジエチルアミン		80.0	20.0		○	○	△	○
12	トリエチルアミン		80.0	20.0		○	○	○	○
13	モノプロピルアミン		80.0	20.0		☆	○	○	○
14	ジプロピルアミン		80.0	20.0		☆	○	○	○
15	トリプロピルアミン		90.0	10.0		☆	○	○	○

【0023】

【表3】

No	組 成		添 加 量 (wt%)			溶解性	腐 食 性		
	添 加 剤 A	添 加 剤 B	主成分	添加剤A	添加剤B		TiN	Al-Si	TiW
16	ジプロピルアミン		95.0	5.0		○	○	○	○
17	ジプロピルアミン		99.0	1.0		○	○	○	○
18	トリプロピルアミン		80.0	20.0		○	○	○	○
19	イソプロピルアミン		80.0	20.0		○	○	○	○
20	ジイソプロピルアミン		80.0	20.0		○	○	○	○
21	モノブチルアミン		80.0	20.0		△	○	○	○
22	ジブチルアミン		80.0	20.0		☆	○	○	○
23	トリブチルアミン		80.0	20.0		○	○	○	○
24	3-(メチルアミノ)プロピルアミン		80.0	20.0		☆	○	○	○
25	3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン		80.0	20.0		△	○	○	○
26	3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン		80.0	20.0		△	○	△	○
27	3-メトキシプロピルアミン		80.0	20.0		○	○	△	○
28	3-エトキシプロピルアミン		80.0	20.0		×	○	○	○
29	3-7-ジアミノノールアミン		80.0	20.0		○	○	△	○
30	テトラエチレンジアミン		80.0	20.0		△	○	○	○

【0024】ところで、この際における比較実験でも、上記(b)同様の手順が採用されている。すなわち、まず、スパッタリング及びデポジションによってTiN膜、Al-Si膜、TiW膜のそれぞれを3層構造として形成し、かつ、これらの表面上にレジストを塗布したうえでのパターンニングを実行した後、パターンニングされたレジストを紫外線硬化させたうえでのハロゲン系ガスによるドライエッチングを実行し、さらに、O₂ガスを用いてのプラズマ処理が実行された半導体基板を実験用試料として用意する。そして、表2及び表3で示した各種のレジスト剥離液を40℃の温度に維持し、かつ、これらのレジスト剥離液中に実験用試料を4分間にわたって浸漬することにより、側壁保護膜に対する剥離性(溶解性)と金属パターンに対する腐食性とをそれぞれ確認してみた。

【0025】なお、ここでは、浸漬後における側壁保護膜及び金属パターンの状態を電子顕微鏡でもって確認することとし、表2及び表3における溶解性の記号☆は側壁保護膜が完全に溶解されて除去されたこと、記号○はほぼ完全に除去されていて問題がないこと、記号△は除去不足であることを示しており、記号×は側壁保護膜が全く除去されていないことを示している。一方、表2及び表3における腐食性の記号○は全く腐食されていない

こと、記号△は少しだけ腐食されていることを示し、記号×は腐食されていることを示している。

【0026】そして、以上のような手順に従って実行された比較実験の実験結果によれば、側壁保護膜に対する溶解性及び金属パターンに対する腐食性の双方ともが良好になるレジスト剥離液は、アルキルアミン類のうちのモノプロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミンのいずれかを、また、アルキルプロピルジアミン類のうちの3-(メチルアミノ)プロピルアミンを添加物Aとして含有したものであることが明らかとなり、これらのうちでは側壁保護膜に対する溶解性からみてジプロピルアミンを含有してなるレジスト剥離液の特性が最も優れていることが分かる。なお、有機アミン化合物であるアルキルアミン類及びアルキルプロピルジアミン類は比較的安価であり、経済的にも有利な物質である。

【0027】次に、本実施の形態にかかるレジスト剥離液を用いて実施されるレジスト及び側壁保護膜の除去方法を、図1の模式的な説明図に基づいて説明する。なお、この際においては、80wt%のジエチレングリコールモノメチルエーテルと、20wt%のジプロピルアミンとを混合してなるレジスト剥離液1が用いられることになり、このレジスト剥離液1は剥離槽2に仕込まれ

ている。まず、レジスト剥離液1を40℃の温度に維持し、このレジスト剥離液1中にレジスト及び側壁保護膜が付着したままの半導体基板3を4分間にわたって浸漬する。すると、この半導体基板3に付着していたレジストは、レジスト剥離液1中のジエチレングリコールモノメチルエーテルでもって溶解されたうえで完全に除去されることになり、側壁保護膜はレジスト剥離液1中のジプロピルアミンでもって溶解されたうえで完全に除去されてしまうことになる。

【0028】引き続き、レジストが除去された半導体基板3を耐圧容器であるリンス槽4内に移したうえで、リンス槽蓋4aを用いることによってリンス槽4内を密封する。そして、40℃で100気圧に調整された超臨界CO₂ガス5をリンス槽4内に注入し、超臨界CO₂ガス5を用いたうえでの半導体基板3に対する1分間の洗浄を2度にわたって繰り返す。なお、超臨界CO₂ガス5の注入量としてはリンス槽4の内容積当たり1分間程度が適当であり、40℃で100気圧に調整された超臨界CO₂ガス5は作り易いため、比較的簡単な製造設備を用いたうえで容易に供給できる。また、40℃で100

気圧に調整された超臨界CO₂ガス5を使用した際にはレジスト剥離液1の主成分であるジエチレングリコールモノメチルエーテルによる溶解性も18.63mol%と高くなり、超臨界CO₂ガス5が高い浸透性と拡散性とを兼ね備えているため、半導体基板3に形成された金属パターンなどの微細部分にまで超臨界CO₂ガス5が浸透して拡散する結果、これらの微細部分に付着していたレジストや側壁保護膜までも洗い出されたうえで、精度よく除去されてしまう。

【0029】さらに、超臨界CO₂ガス5を用いた洗浄

10 超臨界CO₂ガス5は生物に対してもほぼ無害であるから、蒸発した超臨界CO₂ガス5の排出設備は不要である。そして、以上の手順に従うレジスト及び側壁保護膜の除去方法を採用した際には、レジストと側壁保護膜とは完全に除去されることが発明者らによって確認されている。

【0030】ところで、本実施の形態にかかるレジスト剥離液1の溶解性をより一層高めるためには、図示していないが、剥離槽2とは別の剥離槽を設置しておいたうえで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルからなるレジスト剥離液でもって半導体基板3の洗浄を行ってもよい。そして、このようにした場合には、リンス槽4内へのレジスト及び側壁防止膜の持ち込みをなくして超臨界CO₂ガス5による半導体基板3のリンス効果を高めることができる。また、レジスト剥離液1に対して予め界面活性剤などを添加しておいてもよく、さらには、フッ化水素酸や有機酸、あるいは、アミノ酸などのような酸によってレジスト剥離液1を中和して用いたり、テトラメチルアンモニウムまたはこれらの塩などを添加して用いたりすることも可能である。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明におけるレジスト剥離液は、グリコールエーテル系溶剤を主成分とし、かつ、有機アミン化合物を含有しているため、基板に付着したレジストを溶解して剥離させたうえで超臨界流体を用いた洗浄によって容易に除去されるばかりか、ドライエッチングによって変質したレジストからなる側壁保護膜をもレジストとともに剥離したうえで完全に除去できるという特性を発揮し得ることになる。

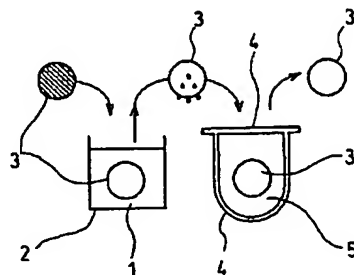
【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例にかかるレジスト及び側壁保護膜の除去方法を示す模式的な説明図である。

【符号の説明】

- 1 レジスト剥離液
- 3 半導体基板（基板）
- 5 超臨界CO₂ガス（超臨界流体）

【図1】



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)